

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-237758

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/08  
9/087  
9/09  
9/10

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 4 1  
3 2 1  
3 6 1  
3 7 4  
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-39904

(22)出願日

平成10年(1998)2月23日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 金子 正明

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 間 清二

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

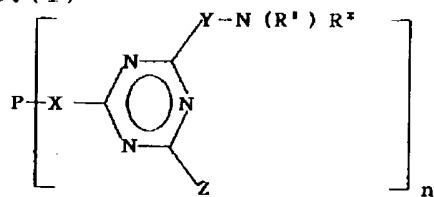
(54)【発明の名称】 トナー母粒子、及びトナー並びに現像剤

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 フルカラー画像を形成した時に、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られる静電荷像現像用トナー母粒子、及びこのトナー母粒子を用いたトナー並びに現像剤を提供する。

【解決手段】 有機顔料と下記一般式(1)で規定する顔料分散剤とを硫酸に溶解させた溶液を、水中に投じて微細な析出物とした後、涙過洗浄を繰り返して得られた処理顔料と、樹脂とを加熱混練した後に、水分を除去して得られる樹脂被覆顔料を、接着樹脂と加熱混練して成ることを特徴とする。

一般式(1)

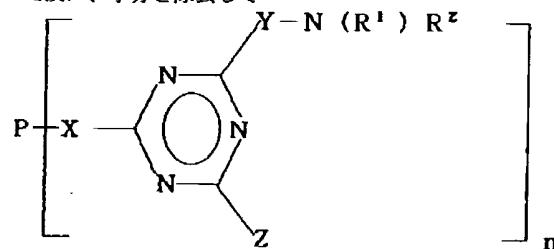


(但し、式中、Pは有機色素残基又は複素環残基、Xは直接結合又はS、C、N、O、Hから選ばれる1~50

個の原子で構成される2価の結合基、Yは-N(R⁴)-R⁵-又は-O-R⁶- (R⁶は炭素数1~10で構成される、アルキレン基又はフェニレン基、R⁴はH又は炭素数1~18のアルキル基などを表す。)、Zは水酸基又は炭素数1~4のアルコキシ基などを表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機顔料(A)と下記一般式(1)で示される顔料分散剤(B)とを硫酸に溶解させた溶液を、水中に投じて微細な析出物とした後、沪過洗浄を繰り返して得られた処理顔料の水性ペースト(C)と、常温固体の樹脂(D)とを加熱混練した後に、水分を除去して\*



(但し、式中、Pは有機色素残基又は複素環残基、Xは直接結合又はS、C、N、O、Hから選ばれる1～50個の原子で構成される化学的に合理的な組み合わせから成る2価の結合基、Yは-N(R⁴)-R³-又は-O-R³-(R³は炭素数1～10で構成される、置換されていてもよいアルキレン基又は置換されていてもよいフェニレン基、R⁴はH又は炭素数1～18のアルキル基又は-R³-N(R¹)R²を表す。)、Zは水酸基又は炭素数1～4のアルコキシ基又は-Y-N(R¹)R²をそれぞれ表し、R¹、R²はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭素数1～18のアルキル基又はR¹、R²とでN、O又はSを含んでもよい置換されていてもよい複素環を表す。)

【請求項2】 有機顔料(A)と一般式(1)で示される顔料分散剤(B)とを硫酸に溶解させた溶液を、連続して流れている水中に投じることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー母粒子。

【請求項3】 有機顔料(A)100重量部に対し、一般式(1)で示される顔料分散剤(B)を0.01～30重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー母粒子。

【請求項4】 有機顔料(A)が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサンジン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料から成る群より選ばれる1種であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の静電荷像現像用トナー母粒子。

【請求項5】 請求項1ないし4いずれか記載の静電荷像現像用トナー母粒子と、外添剤とを混合して成ることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 請求項5記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを混合して成ることを特徴とする現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

\*得られる樹脂被覆顔料(E)を、結着樹脂(F)と加熱混練して成ることを特徴とする静電荷像現像用トナー母粒子。

## 一般式(1)

## 【化1】

※【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電潜像を現像する時に使用される静電荷像現像用トナー母粒子、及び該トナー母粒子を使用して形成されたトナー並びに現像剤に関する。更に詳しくはマゼンタ、シアン、イエロー、及び黒色トナーを用いて複写等を行った時に、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られる静電荷像現像用トナー母粒子、及び該トナー母粒子を使用して形成されたトナー並びに現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、複写機及びプリンター等に於いてフルカラー画像への展開が急速に進みつつあり、その実用化も大きくなされている。しかし写真や印刷物等と比較すると、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は、必ずしも満足し得る画質まで到達しているとは言い難い。また近年、コンピュータやハイビジョン等の進歩発展により、更に高精細なフルカラー画像を形成する方法が強く要望されている。この為に、フルカラー電子写真画像を更に高品質化することが強く求められている。

【0003】電子写真法は、一般に静電潜像をトナーを用いて現像する。その方法には大きく分類して、トナーをキャリアと呼ばれる媒体に少量分散させた二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアを用いない一成分系現像剤を用いる方法がある。フルカラーの電子写真の場合、キャリアとトナーを混合攪拌して用いる二成分系現像剤がしばしば使用される。

【0004】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に3原色であるマゼンタ、シアン、イエローの3色、好ましくは墨入れ用としてブラックの4色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。その方法は例えば、先ず原稿からの光をアナログ又はデジタル的に色分解し、感光体の光導電層に導き、1色目の静電潜像を形成する。続いて現像、転写工程を経てトナーは、紙等の被記録体上に保持される。更に2色目以降についても前述の工程を順次複数回行い、同一被記録

体上に複数色のトナーが重ね合わせられ、一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0005】フルカラー複写機やフルカラープリンター等を使用して、オーバー・ヘッド・プロジェクター（以下、OHPと省略する。）用シートのような透明基材上にフルカラー画像を形成することも増加して来た今日、フルカラーの画像形成に供されるトナーには、従来の最も一般的な黒色トナーの場合と同様に、種々の特性、例えば安定した帶電性や良好な流動性が求められる他に、透明性、鮮明性、色再現性等が更に要求される。

【0006】即ち、フルカラー画像は、上記したように被記録体上に複数色のトナーが重ね合わせされることによって得られる為に、個々のトナーの光透過性が不足すると、色再現性が悪化し、鮮明な画像を得ることが困難となる。特にOHP用シートの様な透明基材上にフルカラー画像を形成した時にこの現象は著しく、良好な透明画像は得難い。

【0007】その対策として分散の程度を上げる、即ちトナー中の顔料粒径をより小さくすることが考えられる。一般に顔料の粒子径を小さくして分散度を上げていくと顔料分散体の透明性が向上する。しかし、サンドミル、3本ロールミル、ボールミル、エクストルーダー等の通常の分散機は、主に顔料の二次粒子（一次粒子が弱く凝集している。）を壊して一次粒子にするだけであり、これらの通常の分散機では、顔料をより微細化することは困難である。高速のサンドミル等を用いることによって、顔料の種類によっては更に顔料を微細化することも可能ではあるが、非常に多大なエネルギーを必要とする。

【0008】顔料を微細化する他の方法として、顔料と固体樹脂を加熱しながら2本ロールやバンパリーミキサー等で強力に練り込む方法も知られている。しかし、顔料は一般に高温下では結晶成長する為に、本方法では機械的な破碎力と結晶成長が平衡状態になった時に終点となり、顔料の微細化には限界がある。

【0009】更に顔料の一次粒子を細かくする方法として、顔料と食塩等の水溶性の無機塩の混合物を少量の水溶性の溶剤で湿潤したものを、ニーダー等で強く練り込んだ後、無機塩と溶剤を水洗除去、乾燥して一次粒子の細かい顔料を得る方法がある。しかし、この方法では乾燥の際に顔料の強い二次凝集を起こし易く、顔料粒径が\*

\*大きくなってしまう問題がある。

【0010】顔料を乾燥する前の、顔料を高濃度に含有する水性スラリーや水性ペーストに、樹脂又は樹脂溶液を添加し、混合攪拌し、顔料の周囲の水分を樹脂又は樹脂溶液で置換した後、水分及び溶剤を除去することを一般にフラッシングと呼んでいる。この方法は、ほぼ未乾燥の状態の顔料を樹脂で被覆することが出来るので、従来のような乾燥工程での顔料の凝集が起き難い。

【0011】カラートナーによるフルカラー画像の形成が一般的になるに連れて、ユーザーの要望品位が向上し、電子写真に於いても通常の銀塩写真並みの品位が求められる様になって来た。そこで、従来のフラッシング処理顔料を用いた場合以上に

①トナー中の顔料の分散を更に改良し、画像を形成した時の光透過性が改善して、同一被記録体上に複数色のトナーが重ね合わせられてフルカラー画像を形成した時に、オリジナルにより近い色再現性を得られる様にする。

②トナー中の顔料の分散を更に良くして、顔料が十分に発色させ、濃度の濃い良好な画像を得られる様にする。

③OHP用シートのような透明基材上にフルカラー画像を形成した場合に、画像の鮮明性・透明性を向上する。ことが要求される様になってきた。

【0012】

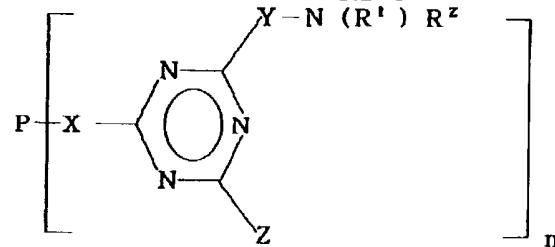
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来の方法の問題点を解決し、フルカラーの複写機やプリンター等を使用してフルカラー画像を形成した時に、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られる静電荷像現像用トナー母粒子、及び該トナー母粒子を用いて成るトナー並びに現像剤の提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、有機顔料（A）と下記一般式（1）で示される顔料分散剤（B）とを硫酸に溶解させた溶液を、水中に投じて微細な析出物とした後、沪過洗浄を繰り返して得られた処理顔料の水性ペースト（C）と、常温固体の樹脂（D）とを加熱混練した後に、水分を除去して得られる樹脂被覆顔料（E）を、結着樹脂（F）と加熱混練して成ることを特徴とする静電荷像現像用トナー母粒子である。

【0014】一般式（1）

【化2】



（但し、式中のPは有機色素残基又は複素環残基、Xは※50※直接結合又はS、C、N、O、Hから選ばれる1～50

個の原子で構成される化学的に合理的な組み合わせから成る2価の結合基、Yは-N(R<sup>4</sup>)-R<sup>3</sup>又は-O-R<sup>3</sup>-(R<sup>3</sup>は炭素数1~10で構成される、置換されていてもよいアルキレン基又は置換されていてもよいフェニレン基、R<sup>4</sup>はH又は炭素数1~18のアルキル基又は-R<sup>3</sup>-N(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup>を表す。)、Zは水酸基又は炭素数1~4のアルコキシ基又は-Y-N(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup>をそれぞれ表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭素数1~18のアルキル基又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>とでN、O又はSを含んでもよい置換されていてもよい複素環を表す。)

【0015】第2の発明は、有機顔料(A)と一般式(1)で示される顔料分散剤(B)とを硫酸に溶解させた溶液を、連続して流れている水中に投じることを特徴とする第1の発明記載の静電荷像現像用トナー母粒子である。

【0016】第3の発明は、有機顔料(A)100重量部に対し、一般式(1)で示される顔料分散剤(B)を0.01~30重量部含有することを特徴とする第1又は第2の発明記載の静電荷像現像用トナー母粒子である。

【0017】第4の発明は、有機顔料(A)が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジケトビロロビロール系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料から成る群より選ばれる1種であることを特徴とする第1ないし第3の発明いずれか記載の静電荷像現像用トナー母粒子である。

【0018】第5の発明は、第1ないし第4の発明いずれか記載の静電荷像現像用トナー母粒子と、外添剤とを混合して成ることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0019】第6の発明は、第5の発明記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを混合して成ることを特徴とする現像剤である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、有機顔料(A)と顔料分散剤(B)とを硫酸に溶解させた溶液を、水中に投じて微細な析出物とし(以下、この工程をアシッドペースティングと呼ぶ。)、沪過洗浄を繰り返して得られた処理顔料の水性ペースト(C)を、フラッシング法により常温固体の樹脂(D)中に分散させて、樹脂被覆顔料(E)を得て、これをトナー母粒子の着色剤として用いることによって、従来より鮮明で且つ鮮明性に優れた画像を得ることが出来るようになったものである。

【0021】有機顔料(A)等を硫酸に溶解させた液を滞留させた水中に投入すると、硫酸が水に溶解する時の溶解熱によって液温が急激に上昇し、微細化した有機顔料の結晶が成長してしまう傾向にあるので、連続して流

れている水の中に注ぐことが好ましい。即ち、有機顔料(A)と顔料分散剤(B)を硫酸に溶解させた溶液を、連続して流れている水の中に注ぐことによって操作の最初の段階から最後の段階まで常に一定の条件が保たれるので安定して微細な粒子が生成されるばかりでなく、一定した品質のものを得ることが出来る。

【0022】詳しくは、本発明で使用する連続して流れる水とは水圧が0.5~4.5Kg/cm<sup>2</sup>の管、チューブを流れる水を意味する。この連続して流れている水に有機顔料等を硫酸に溶解させた液を投入するには、水流アスピレーターを用いて定量的に行うか、有機顔料を硫酸に溶解させた液を0.5~4.5Kg/cm<sup>2</sup>に加圧して細管から連続して流れている水に噴射するのが好ましい。

【0023】有機顔料(A)と顔料分散剤(B)とを硫酸に溶解させた溶液を連続して流れの水に接触させて有機顔料等を析出させた液は、沪過して水と生成物を分離し、水、イオン交換水或いは薄い濃度のアルカリ性水溶液、例えば苛性ソーダや苛性カリウム等の水溶液で洗浄し、固形分含有量10~40重量%のペースト状にするのが良い。このようにして処理顔料の水性ペースト(C)を形成する。

【0024】本発明において用いられる有機顔料(A)としては、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジケトビロロビロール系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料等が挙げられ、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジケトビロロビロール系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料を用いることが好ましい。又、顔料の表面に官能基を付加させた表面処理顔料を用いても良い。

【0025】本発明において用いられる一般式(1)にて示される顔料分散剤(B)は、アシッドペースティングにより微細化した顔料粒子の再凝集を防止し、その後の分散工程でも有効で、画像を形成した時の、透明性、色再現性、発色性を良好にする。一般式(1)中Pで表される有機色素残基を構成する有機色素としてはフタロシアニン系、不溶性アゾ系、アゾレーキ系、アントラキノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ジケトビロロビロール系、アントラビリミジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリノン系、ペリレン系、チオインジゴ系等がある。これらの色素は任意に選択することが出来るが使用する顔料に近い色相を有するものを使用した方が工業的に有利である。

【0026】又、複素環残基を構成する複素環として

は、例えば、チオフェン、フラン、キサンテン、ピロール、イミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノン等がある。Pが複素環の場合、一般式(1)の顔料分散剤は、殆ど着色していないものが得られる為に汎用性があり、カラートナー用としても好ましい。

【0027】XはS、C、N、O、Hから選ばれる2~15個の原子で構成される化学的に合理的な組み合わせから成る2価の結合基であり、例えば、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 又はこれらの組み合わせであり、好ましくは $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2-$ 等がある。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がアルキル基の場合、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は最大で炭素数18までの範囲で分岐していてもよく、置換されていてもよい。更に場合によってはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が連結して更にN、O又はSを含む5員又は6員の複素環を形成していてもよい。

【0028】一般式(1)にて示される化合物の代表例 20を表1に示した。

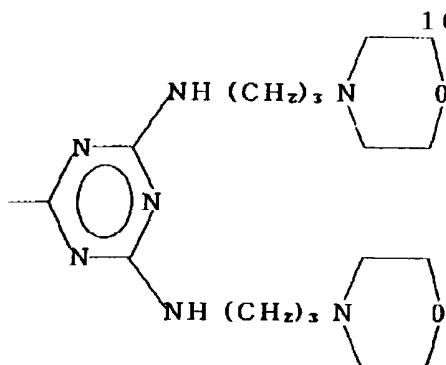
【表1】

化合物の記号	有機色素または複素環の名称	置換基	置換基数
a	C.I.Pigment Blue 15	化学式(A)	2
b	C.I.Pigment Blue 15	化学式(B)	3
c	C.I.Pigment Blue 15	化学式(C)	1
d	C.I.Pigment Blue 15	化学式(D)	1
e	C.I.Pigment Violet 19	化学式(E)	2
f	C.I.Pigment Violet 19	化学式(F)	1
g	アントラキノン	化学式(G)	2
h	アクリドン	化学式(H)	1
i	C.I.Pigment Yellow 108	化学式(I)	1
j	C.I.Pigment Yellow 151	化学式(J)	1
k	カルバゾール	化学式(K)	1
l	C.I.Pigment Violet 23	化学式(L)	1

30

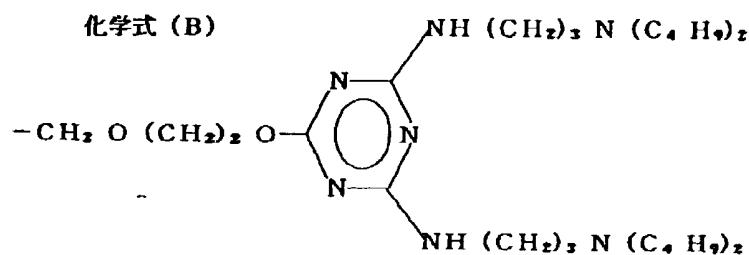
40

化学式 (A)

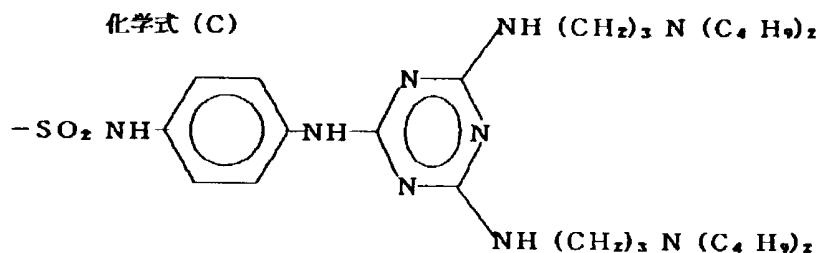


10

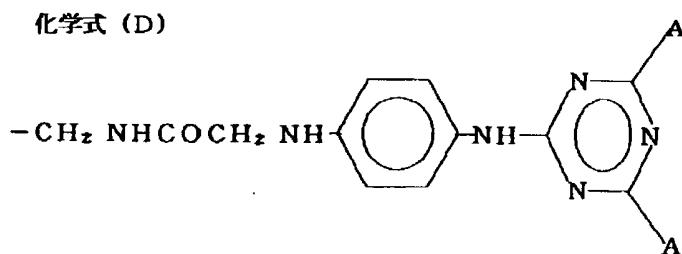
化学式 (B)



化学式 (C)



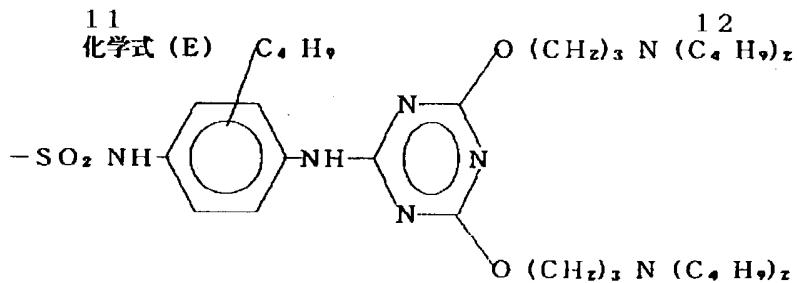
化学式 (D)



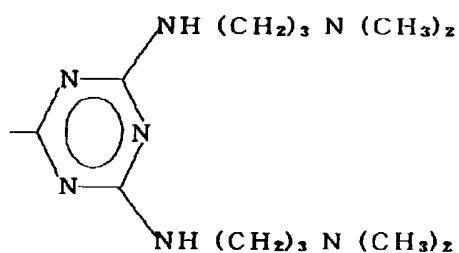
但し、Aは  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  を表す。

【0030】

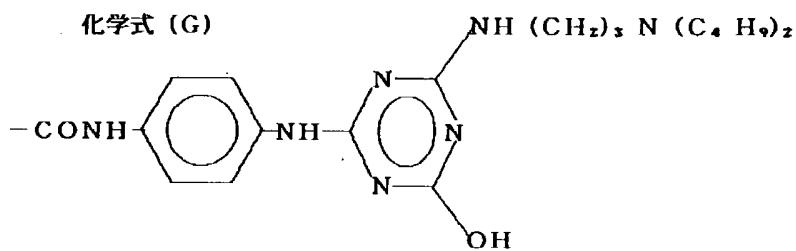
\* \* 【化4】

11  
化学式 (E)12  
O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> N (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>

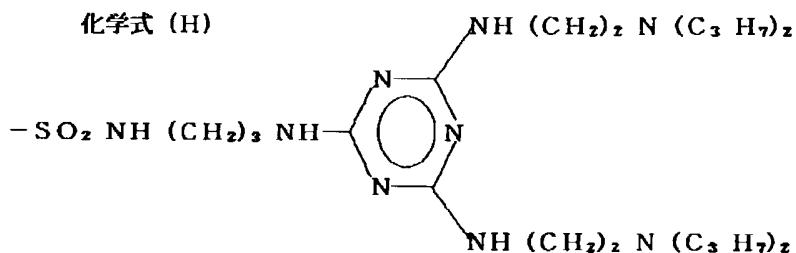
化学式 (F)



化学式 (G)

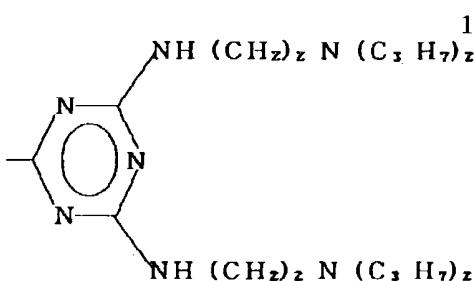


化学式 (H)



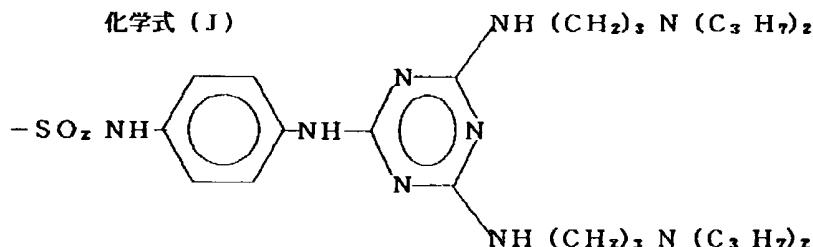
【0031】

\* \* 【化5】

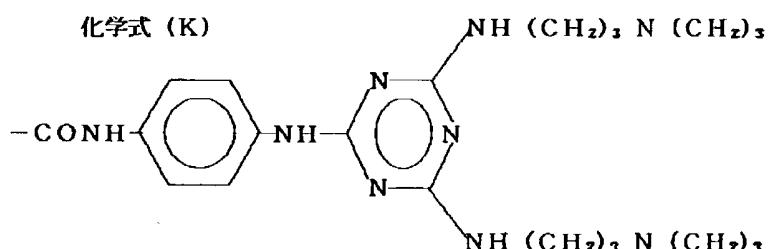
13  
化学式 (I)

14

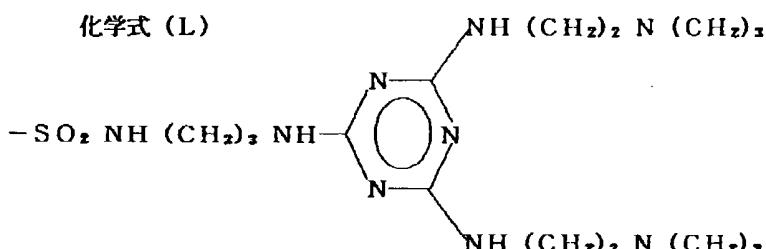
化学式 (J)



化学式 (K)



化学式 (L)



顔料分散剤 (B) は、有機顔料 (A) 100重量部に対して0.01~30重量部含有するのが好ましい。

【0032】アシッドペースティング終了後の好ましい顔料の粒子径としては、遠心沈降法による平均粒径に於いて0.2μm以下、更に好ましくは、0.1μm以下である。この様な粒径であると、画像を形成した時に、鮮明で十分な色再現性、発色性が得易い。

【0033】本発明においては、上記のようしてアシッドペースティングして得た処理顔料の水性ペースト (C) を乾燥させることなく用い、顔料粒子の微細化された状態を保ったまま常温固体の樹脂中に分散させてなる樹脂被覆顔料 (E) をトナー用の着色剤として用いることによって、従来のトナーと比較して、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られ、特にOHP用シートの様な透明基材上にフルカラー画像を形成した時に、著しい透明性が得られる静電荷像現像用トナー及び該トナーとキャリアを含有する現像剤を得ることに成功したものである。

\* 【0034】本発明における樹脂被覆顔料 (E) は、例えば以下のようにして得ることができる。処理顔料の水性ペースト (C) に常温固体の樹脂 (D) 、必要に応じてその他の各種添加剤等を加えて、ニーダー若しくはスーパーミキサー等の混合分散機で混合攪拌を行う。この時に必要に応じて加熱してもよい。約10~20分で顔料分が樹脂に移行する。分離した水分をデカンテーションにより除去し、残った混練物を必要に応じて加熱し2本又は3本ロールを使用して水分を除去し、顔料高濃度チップ、即ち樹脂被覆顔料 (E) を得ればよい。

【0035】常温固体の樹脂 (D) 即ちフラッシングに用いることの出来る樹脂として、公知のものを含めて広く使用可能である。画像の透明性を考慮して、無色透明の樹脂の方がより好適である。例えば、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、及びそれらの混合物等のスチレンーアクリル系、ポリエステル系等の公知の樹脂が全て使用可能である。この他にポリエチレン、ポリプロピレン、ビニル

エステル樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、エポキシ樹脂等も使用出来る。何れの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。これらの樹脂は、フラッシング後の希釈、溶融混練にも使用可能である。

【0036】本発明のトナー母粒子は、常法に従い、得ることが出来る。即ち、上記樹脂被覆顔料（E）に接着樹脂（F）、必要に応じてその他荷電制御剤や添加剤等を加えて、ヘンシェルミキサー等で予備混合を行い。その後エクストルーダー等を用いて溶融混練を行う。次いで冷却後ハンマーミル等で粗粉碎し、ジェットミル等で微粉碎する。その後に風力分級機等で分級し、平均粒径5~20μm程度の所定の粒度分布を有する分級品を得ればよい。

【0037】接着樹脂（F）即ちフラッシング後の溶融混練に用いることの出来る樹脂として、公知のものを含めて広く使用出来る。画像の透明性を考慮して、無色透明の樹脂の方がより好適である。樹脂（D）と同じ種類の樹脂が使用可能だが、必ずしも接着樹脂（F）は樹脂（D）と一致している必要は無い。

【0038】本発明のトナー母粒子のうち、黒色のトナー母粒子の場合は、イエロー、シアン、レッドの3色の樹脂被覆顔料（E）を得、これら3色の樹脂被覆顔料（E）を着色剤として用いればよい。尚、本発明のトナー母粒子のうち、黒色のトナー母粒子の場合は、着色剤としてカーボンブラックの使用を妨げるものではない。カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等公知のものが全て使用可能である。

【0039】本発明のトナー母粒子に、荷電制御剤を配合することも好ましい。荷電制御剤としては、正・負帯電いずれも公知のものが全て使用出来る。トナー母粒子が黒色の場合には、荷電制御剤として、例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩、アルキルアミド、アルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体、アルミニウム錯体、又は亜鉛錯体等）のような有機金属錯体等を挙げることが出来る。また、トナー母粒子が黒色以外の場合には、画像の色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体、アルミニウム錯体、又は亜鉛錯体等）のような有機金属錯体等を挙げることが出来る。

【0040】本発明のトナー母粒子には、流動性向上剤、クリーニング助剤等として、種々の粒子を外添剤として配合することも好ましい。外添剤としては公知のものが全て使用出来る。例えば0.01~0.5μmのシ\*

上記水性ペースト（C）

不飽和ポリエステル樹脂（：常温固体の樹脂（D））

\*リカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物、炭化珪素、炭化タンクスチル等の研磨剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等の脂肪酸金属塩等の滑剤、その他1~50μmのポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンフロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、シリコーン等の微粉末を添加することが好適である。これらの混合物、更にこれらの微粉末を各種表面処理した外添剤を添加することも好適である。

【0041】本発明の現像剤は、上記トナーとキャリアとを混合して成るものであり、従来の公知の方法で得ることが可能で、特に制約されるものではない。本発明に係わる現像剤に用いられるキャリアとしては、既知のキャリアは全て使用可能である。一般に二成分現像剤を構成するキャリアは導電性キャリアと絶縁性キャリアに大別される。導電性キャリアとしては、通常、酸化又は未酸化の鉄粉が用いられる。絶縁性キャリアとしては、一般に強磁性体より成るキャリアコア材粒子表面を絶縁性樹脂により均一に被覆したキャリアが代表的である。キャリアをコア材としては、例えば酸化鉄（マグネタイト）、還元鉄、銅、フェライト、ニッケル、コバルト等やこれらと亜鉛、アルミニウム等の合金等の粒子を挙げることが可能である。被覆樹脂としてはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂等の公知の材料の何れのものでもよい。キャリアの粒径としては20~200μm程度のものが好ましい。又、一般的に現像剤中にはトナーを1~30%含有することが好ましい。

#### 【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づき、本発明を更に詳細に説明する。但し、これによって本発明の実施の形態が何等限定されるものではない。実施例及び比較例中、部及び%は、重量部及び重量%をそれぞれ表す。

#### 【0043】【実施例1】

シアントナーの作成

リオノールブルー FG-7351（フタロシアニン系顔料、東洋インキ製造（株）製）28部と表1の化合物a 2部と硫酸300部を1リットルのガラスビーカーに量り入れ、1時間攪拌しリオノールブルー FG-7351及び表1の化合物aを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50Kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取し、pH 7.0まで精製水で洗浄し沪過することを繰り返して、固体分30.0%の水性ペースト（C）を得た。

【0044】次いで、フラッシング工程に移る。

125.0部

25.0部

17

## メタノール

上記原料をニーダーにて100℃に加熱しながら約30分間混合し、顔料を樹脂に移行（フラッキング）させ、樹脂に均一に分散させる。分離した水及び溶剤分をニーダーから除去した後に、残った混練物を加熱型2本ロー\*

不飽和ポリエステル樹脂（：結着樹脂（F））

上記顔料高濃度チップ

負帯電荷電制御剤

次いで、上記原料をエクストルーダーにて溶融混練する。冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでジエットミルで微粉碎した後、風力分級機で平均粒径10.0  $\mu\text{m}$ の着色剤含有微粒子、即ちトナー母粒子を得る。上記着色剤含有微粒子100.0部に平均粒径0.05  $\mu\text{m}$ の酸化チタン微粉末を0.4部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して、トナーを得る。

【0046】得られたトナーをフェライト100部に対し6部加え、ボールミル混合機で混合して現像剤を得た。この現像剤を用い市販のフルカラー複写機（CLC 350、キャノン製）により画像を得たところ、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られた。特にOHP用シートに画像を形成した時に、従来と比較して著しい透明性の改良が見られた。又、得られたトナーを熱プレスにより溶融させ、ガラス板上に均一な薄層を作り、光学顕微※

上記水性ペースト

不飽和ポリエステル樹脂

メタノール

以下、実施例1と同様に処理して、トナー及び現像剤を得て、画像を評価したところ、実施例1と同様の結果であった。

【0049】〔実施例3〕

## イエロートナーの作成

イルガジイエロー2GLTE（イソインドリノン系顔料、チバガイギー社製）28部と表1の化合物c 2部と硫酸300部を1リットルのガラスピーカーに量り入 ★

上記水性ペースト

不飽和ポリエステル樹脂

メタノール

以下、実施例1と同様に処理して、トナー及び現像剤を得て、画像を評価したところ、実施例1と同様の結果であった。

【0051】〔比較例1〕

## シアントナーの作成

リオノールブルー FG-7351（フタロシアニン系顔料、東洋インキ製造（株）製）28部と表1の化合物a 2部と硫酸300部を1リットルのガラスピーカーに☆

上記着色剤

不飽和ポリエステル樹脂

負帯電荷電制御剤

冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでジェットミルで微粉碎した後、風力分級機で平均粒径10.0◆50

18

## 0.5部

\*ルにて5回パスさせ顔料高濃度チップ、即ち樹脂被覆顔料（E）を得た。

【0045】

100.0部

5.0部

4.0部

※鏡により顔料の分散状態を観察したところ、凝集の無い10非常に良好な分散状態になっていることが確認出来た。

【0047】〔実施例2〕

## マゼンタトナーの作成

ホスタバームピンクE（キナクリドン系顔料、ヘキスト社製）28部と表1の化合物b 2部と98%硫酸300部を1リットルのガラスピーカーに量り入れ、1時間攪拌しホスタバームピンクE及び表1の化合物bを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50Kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取し、pH 6.8まで精製水で洗浄し沪過することを繰り返して、固体分30.0%の水性ペーストを得た。

【0048】次いで、フラッキング工程に移る。

167.0部

25.0部

0.5部

★れ、1時間攪拌しイルガジイエロー2GLTE及び表1の化合物cを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50Kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取し、pH 7.0まで精製水で洗浄し沪過することを繰り返して、固体分40.0%の水性ペーストを得た。

【0050】次いで、フラッキング工程に移る。

125.0部

25.0部

0.5部

☆量り入れ、1時間攪拌しリオノールブルー FG-7351及び表1の化合物aを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50Kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取し、pH 7.0まで水洗し沪過し、乾燥粉碎して、それをトナー母粒子製造の着色剤として使用する。

【0052】

3.0部

100.0部

3.0部

◆ $\mu\text{m}$ の着色剤含有微粒子、即ちトナー母粒子を得る。上記着色剤含有微粒子100部に平均粒径0.05  $\mu\text{m}$ の

19

酸化チタン微粉末を0、4部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して、トナーを得る。

【0053】得られたトナーをフェライト100部に対し6部加え、ボールミル混合機で混合して現像剤を得た。この現像剤を用い市販のフルカラー複写機(CLC 350、キャノン製)により画像を形成し、評価した。その画像は彩度が高く鮮明な画像が得られた。また、個々の色のトナーを使った中間色も鮮明な画像が得られた。OHP用シートへ画像を形成した時に、かなりの透明性が得られているが、同一顔料を使用した実施例1よりは劣り、顔料分散剤を添加し、アシッドペースティングを行った効果が確認出来た。

【0054】〔比較例2〕

マゼンタトナーの作成

ホスタバームピンクE(キナクリドン系顔料、ヘキスト社製)28部と表1の化合物b2部と98%硫酸300部を1リットルのガラスピーカーに量り入れ、1時間攪拌しホスタバームピンクE及び表1の化合物bを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取り、pH7.0まで水洗し沪過し、乾燥粉碎して、それをトナー母粒子製造の着色剤として使用する。

20

【0055】〔比較例3〕

\*洗し沪過し、乾燥粉碎して、それをトナー母粒子製造の着色剤として使用する。以下、比較例1と同様に処理して、トナー及び現像剤を得て、画像を評価したところ、比較例1と同様の結果であった。

【0055】〔比較例3〕

イエロートナーの作成

イルガジエロー2GLTE(イソインドリノン系顔料、チバガイギー社製)28部と表1の化合物c2部と硫酸300部を1リットルのガラスピーカーに量り入れ、1時間攪拌しイルガジエロー2GLTE及び表1の化合物cを十分に溶解させる。この溶解溶液全量をゲージ圧で3.50kg/cm<sup>2</sup>で設定した水流に接続したアスピレーターを通して1分間で滴下した。析出物を沪取り、pH7.0まで水洗し沪過し、乾燥粉碎して、それをトナー母粒子製造の着色剤として使用する。以下、比較例1と同様に処理して、トナー及び現像剤を得て、画像を評価したところ、比較例1と同様の結果であった。

【0056】〔比較例4〕

シアントナーの作成

下記の原料をヘンシェルミキサーで予備混合し、エクストルーダーで溶融混練を行う。

3.0部

リオノールブルー FG-7351  
(フタロシアニン系顔料、東洋インキ製造(株)製)

100.0部

3.0部

不飽和ポリエステル樹脂  
負帯電荷電制御剤

冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでジェットミルで微粉碎した後、風力分級機で平均粒径10.0μmの着色剤含有微粒子、即ちトナー母粒子を得る。上記着色剤含有微粒子100部に平均粒径0.05μmの酸化チタン微粉末を0、4部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して、トナーを得る。

【0057】得られたトナーをフェライト100部に対し6部加え、ボールミル混合機で混合して現像剤を得た。この現像剤を用い市販のフルカラー複写機(CLC 350、キャノン製)により画像を得たところ、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られず、同一顔料を使用した実施例1、比較例1と並べてその画像を比較すると、その差は明白であった。

【0058】〔比較例5～6〕比較例4で用いたリオノールブルー FG-7351(フタロシアニン系顔料、東洋インキ製造(株)製)の代わりに、

比較例5:ホスタバームピンクE(キナクリドン系顔料、ヘキスト社製)を、

\*比較例6:イルガジエロー2GLTE(イソインドリノン系顔料、チバガイギー社製)を、それぞれ用いた以外は比較例5と同様にしてトナー母粒子、トナー及び現像剤を得、同様にして画像を得たところ各実施例よりも画質が低下し、特にOHP用シート上に画像を形成したところ、著しく透明性が劣っていた。同一顔料を使用した例えは、実施例2、比較例2、5と並べてその画像を比較すると、この順番で画質が低下し、その差は明白であった。

【0059】

【発明の効果】本発明により、トナー母粒子中の顔料粒子径が小さく、鮮明で十分な色再現性、発色性が得られ、特にOHP用シートのような透明基材へ画像形成した時、鮮明で著しい透明性が得られる静電荷像現像用トナー母粒子、トナー及び現像剤が得られた。顕微鏡によるトナー母粒子中の顔料の分散状態を観察したところ、凝集の無い良好な分散状態になっていることが確認出来た。

※

フロントページの続き